Über einige

Derivate und Spaltungsprodukte der Induline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Reinhold Wolf

aus Oschatz.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Über einige

Derivate und Spaltungsprodukte der Induline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Reinhold Wolf

aus Oschatz.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Seinem lieben Bruder

Apotheken-Besitzer Robert Wolf

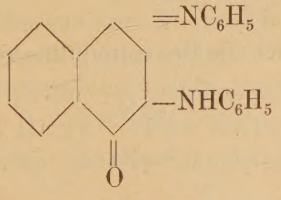
gewidmet

vom

Verfasser.

In der Neuzeit spielen in der Farbentechnik unter den Namen: Induline, Rosinduline, Indazin etc. Farbstoffe eine Rolle, deren chemische Konstitution erst durch die fortgesetzten Untersuchungen von O. Fischer und Hepp aufgeklärt ist. Es gelang ihnen, durch Abbau zu dem einfachsten Indulin und Rosindulin zu kommen und einen Indulin- und Rosindulinring aufzustellen. Die Induline entstehen durch Einwirkung gewisser Azo- und Nitrokörper auf aromatische Amine und besitzen eine violettblaue bis graublaue Farbe. In dieser Weise reagieren fast alle Azo- Azoxy- und Amidoazokörper durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin sowie Salzen anderer aromatischer Amine. Zunächst entstehen rotviolette Farbstoffe, die jedoch bei längerer Einwirkung sowie erhöhter Temperatur in tief blaue übergehen. Stete Nebenprodukte dieser Indulinschmelzen sind Paraphenylendiamin sowie Diphenylamin.

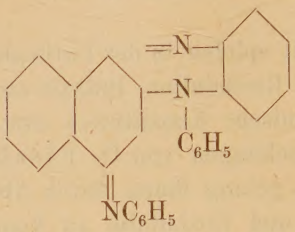
O. Fischer und Hepp[1]) fanden ferner einen neuen Farbstoff, den sie mit Rosindulin bezeichneten und der zu einer neuen Klasse von Indulinen zu zählen ist, die sich von der vom Azophenin analogen, jedoch einfacher zusammengesetzten Verbindung, von der Naphtalinreihe, dem Anilidonaphtochinonanil ableiten lassen:



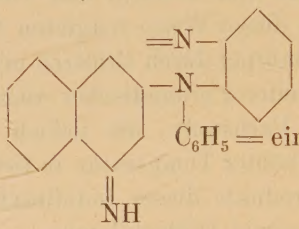
1) Lieb. Annalen 256, 234.

Analog den Benzolindulinen entstehen diese Rosinduline aus den entsprechenden Nitrosonaphtolen, z. B. aus Benzol-azo-α-naphtol beim Zusammenschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin, aus Nitrosophenyl-α-naphtylamin und ähnlichen Nitrosobasen in Lösungen von 50 % Essigsäure.

Der auf diese Weise gewonnene Farbstoff Rosindulin:

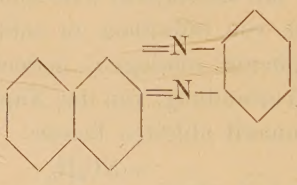


wurde später, da inzwischen noch andere Rosinduline dargestellt, Phenylrosindulin benannt, indem dasselbe als ein Derivat des einfachsten Rosindulin angesehen wird.

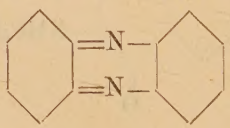


C_6H_5 = einfachstes Rosindulin.

Wie sich nun das Rosindulin von der Stammsubstanz Naphtophenazin:



ableitet, so leiten sich die Benzolinduline von dem Phenazin:



ab.

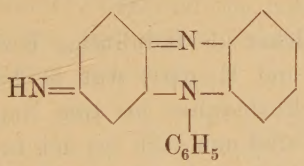
Letztere Strukturformel lässt sich auch beweisen, indem thatsächlich die Benzolinduline sich in Phenazin spalten lassen.

Während die höher zusammengesetzten Benzolinduline rein blaue Farbe besitzen, ist das einfachste Indulin rot gefärbt, und es geht diese Farbe erst stufenweise in Blau über, je nach der Einführung von Phenyl- oder Anilidogruppen. Besonders bedingt letztere Gruppe die blaue Farbe, denn unter Ausschluss dieser entstehen rote oder rotviolette Induline.

Wie die Lauth'schen Farbstoffe, wie ferner Naphtolblau (Meldola's Blau) und Gallocyanin Chinonimidabkömmlinge sind, so gehören auch die Induline dieser Gruppe an.

Während bei ersteren die Verkettung der Benzolkerne durch Schwefel, bei Naphtolblau und Gallocyanin durch Sauerstoff geschieht, so erfolgt die analoge Verkettung bei den Indulinen durch die Gruppe:

Das einfachste Indulin, dessen Konstitution:

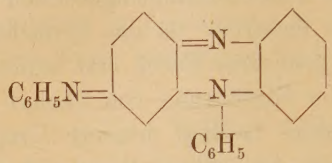


ist bis jetzt noch nicht in grösserer Menge erhalten worden. Dasselbe ist jedoch sauerstofffrei. Als intermediäres Glied bei der Indulindarstellung der Benzolreihe entsteht Azophenin-Dianilidochinondianil, während bei den Rosindulinen Anilidonaphtochinonanil sich bildet.

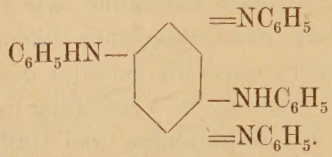
Durch Entamidirung des Amidophenylindulins erhielten O. Fischer und Hepp[1]) einen Körper, der sich bezüglich seiner Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeits-

1) Liebig. Annalen 262, 254.

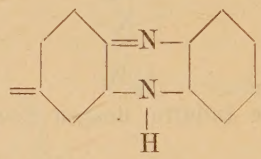
verhältnisse, Farbenerscheinungen der Salze sowie der reinen Base, genau so verhielt wie das aus Azophenin erhaltene Spaltungsprodukt. Es waren also beide Körper identisch, und es muss diesen Körpern die Formel



zukommen, während das Azophenin folgende Konstitution hat:



Die Benzolinduline sind also wie die Rosinduline Parachinonderivate, denen der eigentümliche Ring



zukommt und welcher als Indulinring bezeichnet wird.

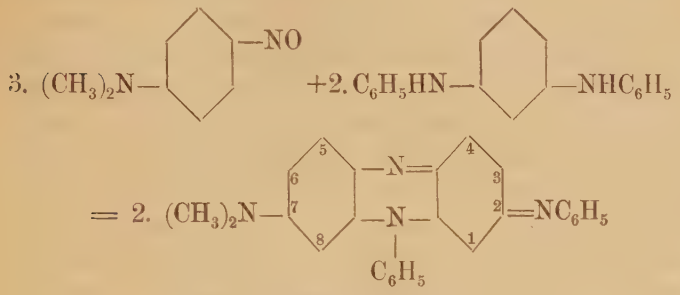
O. Fischer und Hepp[1]) war es bereits gelungen, durch Abbau der Rosinduline bis zum Naphtophenazin zu gelangen, und sie sind nun auch bei den Indulinen bis zum Phenazin durch Spaltung gekommen. Als Ausgangsmaterial benutzten sie Phenylindulin[2]), das sie mit Säuren spalteten. Die Spaltung selbst verläuft nie so glatt, da bei Temperaturwechsel eine verschiedene Anzahl von Spaltungsprodukten erhalten wird.

Seit einiger Zeit kommt ein schöner blauer Farbstoff von L. Casella & C.[3]) in den Handel. Derselbe, als

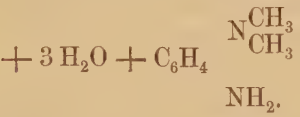
1) Liebig. Annal. 266. 249.
2) Liebig. Annal. 262. 256.
3) Liebig. Annal. 262. 263.

Indazin bezeichnet, ist das salzsaure Salz und wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin erhalten.

Der Prozess ist dieser:



Indazin (Casella)
(B7-Dimethylamido-Phenylindulin)



Herr Professor Dr. Otto Fischer veranlasste mich nun weitere Derivate dieses Indazins darzustellen. Man bezeichnet deshalb am besten das Casella'sche Indazin als B7-Dimethylamido-Phenylindulin, indem man dasselbe als ein Derivat eines einfacheren Indazins auffasst, dem folgende Konstitution zukommt:

= Indazin = (B7-Amido-Phenylindulin).

Einwirkung von p-Nitrosoanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin.

Das zu dieser Reaktion dienende p-Nitrosoanilin, welches direkt durch Einwirkung von Ammoniumacetat auf p-Nitrosophenol entsteht, wurde nach der zuerst von

O. Fischer und Hepp[1]) angegebenen Methode auf folgende Weise dargestellt:

Ein Teil p-Nitrosophenol wurde mit fünf Teilen Salmiak und zehn Teilen trocknem essigsaurem Ammonium innig gemischt und die Masse $^1/_2$ Stunde zweckmässig unter Zusatz von wenig kohlensaurem Ammonium auf dem Wasserbade digeriert. Die Mischung färbt sich erst gelb, dann dunkelgrün und scheidet beim Eintragen in kaltes Wasser das gebildete p-Nitrosoanilin in dunkelgrünen Krystallen ab; der wässerigen, schwach ammoniakalischen Lösung entzieht Äther noch eine kleine Menge derselben Verbindung. Dieselbe wird zur Reinigung in heissem Benzol gelöst, mit wenig Tierkohle gekocht und filtriert. Die hellgrüne Lösung scheidet dann nach dem Konzentrieren das p-Nitrosoanilin in prächtigen stahlblauen gekrümmten Nadeln ab, die bei 173 bis 174° schmelzen und die im Toluolbad getrocknet wurden.

Leider gelang es mir nicht, das p-Nitrosoanilin auf diese Weise in grösserer Quantität rein zu erhalten, da die Base durch das sich mit bildende Harz nur in geringer Menge in Lösung zu bringen war. Wiederholte Versuche, selbst mit dem Extraktionsapparate waren ohne Erfolg. Jedenfalls muss die Digestion auf dem Wasserbade mit grosser Vorsicht geschehen, da im anderen Falle zu starke Verharzung eintritt.

Ich behandelte deshalb die gewonnene Rohbase mit kalter verdünnter Schwefelsäure, filtrierte die Lösung vom Harz ab und fällte aus dieser unter Kühlung mit Ammoniak die Base aus. Dieselbe scheidet sich in krystallinischer Form von grüner Farbe ab und wird auf einem Filter gesammelt und wie oben weiter behandelt. Auf diese Weise erhielt ich die Base vollkommen rein.

Zur Darstellung des Indazins wurden 5 Gramm Diphenylmetaphenylendiamin in 50 Gramm heissem absolutem

1) Berl. Ber. XX, 2471.

Alkohol gelöst und die Lösung filtriert. Ferner wurden 3,4 Gramm p-Nitrosoanilin in 30 Gramm heissem absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung, nachdem sie filtriert und erkaltet war, zu der ebenfalls erkalteten Diphenylmetaphenylendiaminlösung zugefügt. Hierauf wurden dieser Mischung noch 2 Gramm 40 % wässerige Salzsäure zugefügt. Die anfangs dunkelgrüne Farbe geht bald in Blaugrün über und schlägt beim Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erst in Blau, dann in tiefes Violett um. Da nach dem Erkalten sich keine Krystalle abschieden, so wurde der Alkohol zum grössten Teile abdestilliert. Es fand auch hierbei keine Abscheidung statt. Deshalb wurde der Alkohol vollkommen abdestilliert, und der nun erhaltene Rückstand, der eine prächtig bronzeglänzende Farbe zeigte, wurde fein zerrieben und mit salzsäurehaltigem Wasser so oft behandelt, bis von diesem kein Farbstoff mehr gelöst wurde. Aus der erhaltenen und filtrierten Lösung wurde nun der Farbstoff mit einer konzentrierten Kochsalzlösung gefällt, nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt und hierauf in heissem Wasser gelöst. Man filtriert und fällt die freie Base mit Kalilauge und schüttelt wiederholt mit absolutem Äther aus. Der Äther wird filtriert, 12 Stunden über Ätzkali getrocknet, nochmals filtriert und zum grössten Teil abdestilliert. Die Base schied sich in schön ausgebildeten, kleinen Krystallen von bronzeglänzender Farbe ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol und Trocknen im Toluolbade wurde die Base rein erhalten und zeigte einen Schmelzpunkt von 246 °.

Bei wiederholter Darstellung dieser Base wurde das Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser dahin abgeändert, dass der zerriebene Farbstoff in einen Rundkolben gebracht, mit etwas salzsäurehaltigem Wasser übergossen und durch diese Mischung heisser Wasserdampf geleitet wurde, um denselben in Lösung zu bringen.

Da die Base leicht Kohlensäure anzieht, so wurde

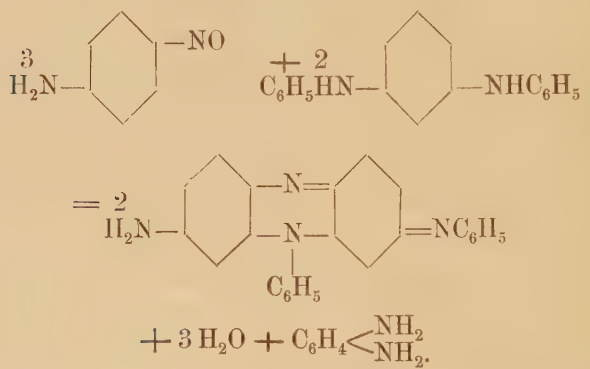
beim Ausschütteln statt des Äthers heisses Benzol gewählt.

Beim Übergiessen der Base mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine grünblaue, beim Verdünnen mit Wasser erst eine blaue, dann bei weiterem Zusatz von Wasser eine violette Farbe.

Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des salzsauren Salzes wurde unter guter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt. Die rotviolette Farbe geht in Blau über.

Das salzsaure Salz der Base ist in Äther und Benzol unlöslich, in Alkohol und Wasser jedoch mit rotvioletter, in Chloroform mit rein violetter Farbe löslich.

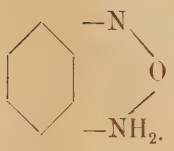
Der Verlauf der Reaktion ist folgender:



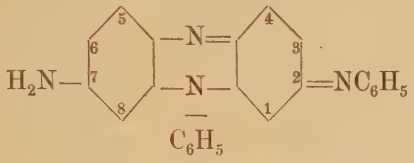
Das sich bildende Phenylendiamin tritt mit dem Indazin nochmals in Reaktion, und es entsteht der Körper, der in dem salzsäurehaltigen Wasser unlöslich ist. Derselbe wird später beschrieben werden.

Die dem p-Nitrosoanilin hier gegebene Konstitution kommt demselben jedenfalls nicht zu, da dasselbe wahrscheinlich keine Nitroso-[1], sondern eine Isonitrosogruppe enthält. Es hat somit folgende Konstitution:

1) Berl. Ber. XX, 532, 1569.

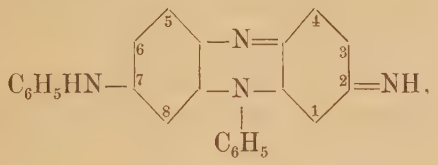


Nach den Verbrennungen stimmt dieser neue Körper mit der Formel: $C_{24}H_{18}N_4$ überein und kann folgende Konstitution besitzen:



= B 7-Amido-Phenylindulin

und würde als Indazin zu bezeichnen sein. Da jedoch die primäre Amidogruppe nicht direkt nachweisbar ist, so kann dieser Base eventuell auch die folgende Konstitutionsformel zukommen:



wonach der Körper als B7-Anilidoindulin zu bezeichnen wäre.

Es liess sich vorderhand hierüber keine Entscheidung treffen.

Verbrennung.

0.2300 gr angewandte Substanz lieferten:
0.6692 gr CO_2 = 0.1825 gr C,
entsprechend 79.34% C
0.1098 gr H_2O = 0.0122 gr H,
entsprechend 5.30% H.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0.1410 gr
Volumen	= 19.25 cbcm
Barometer	= 742.⁰ mm
Temperatur	= 20⁰ C.

Hieraus berechnen sich: 0.0214907 gr N, entsprechend 15.24⁰/₀ N.

Für das B 7-Anilidoindulin (B 7-Amido-Phenylindulin) berechnen sich: gefunden:

C = 79.55⁰/₀	79.39⁰/₀
H = 4.98⁰/₀	5.30⁰/₀
N = 15.47⁰/₀	15.24⁰/₀.

Der in salzsäurehaltigem Wasser nicht lösliche Farbstoff, welcher bei der Indazindarstellung als Nebenprodukt gewonnen, wurde in heissem absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und nach dem Erkalten mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Es scheiden sich beim Stehen kleine Krystalle ab, die bronzeglänzende Farbe besitzen. Dieselben werden aus heissem Alkohol, in dem sie sich mit tief blauer Farbe lösen, umkrystallisiert.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, entsteht erst eine blaue Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser rotviolett, dann violett wird.

In Eisessig ist dieser Farbstoff mit tief blauer Farbe löslich.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0.3091 gr
Volumen	= 38 cbcm
Barometer	= 741 mm
Temperatur	= 14⁰ C.

Hieraus berechnen sich: 0.0435746 gr N, entsprechend 14.09⁰/₀ N.

Chlorbestimmung:

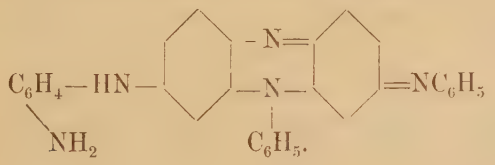
0.3120 gr angewandte Substanz lieferten
0.0946 gr AgCl = 0.0234 gr Chlor, entsprechend
7.50% Chlor.

Verbrennung:

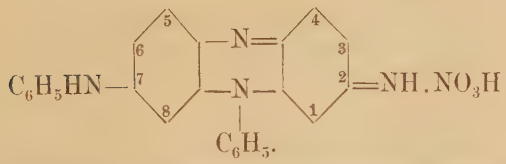
0.3328 gr angewandte Substanz lieferten
0.8957 gr CO_2 = 0.24428 gr C, entsprechend
73.40% C.
0.1456 gr H_2O = 0.0161777 gr H, entsprechend
4.86% H.

Berechnet: $C_{30}H_{23}N_5HCl$	Gefunden:
C = 73.54%	73.40%
H = 4.90%	4.86%
N = 14.31%	14.09%
Cl = 7.25%	7.50%.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel: $C_{30}H_{23}N_5HCl$, es hat das entstandene Phenylendiamin auf das B 7-Anilidoindulin eingewirkt und es kommt diesem Farbstoffe vielleicht folgende Konstitution zu:



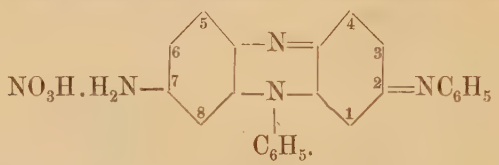
Salpetersaures B 7-Anilidoindulin.



Zur Darstellung dieses Salzes wurde B7-Anilidoindulin in 50% heissem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und

nach dem Erkalten vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Bei längerem Stehen hatte sich das Salz in kleinen Krystallen von bronzeglänzender Farbe abgeschieden. In Wasser löst sich dieses salpetersaure Salz mit rotvioletter Farbe auf. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich.

Nimmt man statt der Formel B 7-Anilidoindulin die Formel B 7-Amido-Phenylindulin an, so würde dieses salpetersaure Salz als salpetersaures B 7-Amido-Phenylindulin zu bezeichnen sein und folgende Konstitution besitzen:



Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0.1202 gr
Volumen	= 18 cbcm
Barometer	= 728 mm
Temperatur	= 17° C.

Hieraus berechnen sich: 0.0199944 gr N, entsprechend 16.63 % N.

Verbrennung:

0.2089 gr angewandte Substanz lieferten
0.5166 gr CO_2 = 0.14089 gr C, entsprechend 67.45 % C.
0.0847 gr H_2O = 0.009411 gr H, entsprechend 4.51 % H.

Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4.NO_3H$:		Gefunden:	
C =	67.76 %	67.45 %	
H =	4.47 %	4.51 %	
N =	16.47 %	16.63 %	
O =	11.30 % (Differenz)	11.41 %	(Differenz).

Einwirkung von p-Nitrosoanilin auf Diphenylnaphtylendiamin (2:7).

Das bei dieser Reaktion entstehende und als Anilidoisorosindulin zu bezeichnende Indulin wurde auf folgende Weise dargestellt:

5 Gramm Diphenylnaphtylendiamin (2:7) wurde in 150 Gramm heissem, absolutem Alkohol und 2,95 Gramm p-Nitrosoanilin in 30 Gramm heissem, absolutem Alkohol gelöst. Beide Lösungen wurden filtriert, nach dem Erkalten zusammengebracht und dann mit 2 Gramm 40% wässeriger Salzsäure versetzt. Die anfangs grüne Farbe geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald in Blau, später in tiefes Violett über.

Das sich gebildete salzsaure Anilidoisorosindulin schied sich in schön ausgebildeten kleinen Krystallen von lebhaft bronzeglänzender Farbe ab. Um die Ausscheidung der Krystalle zu vermehren, wurde die Hälfte Alkohol abdestilliert.

Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Zur Darstellung der reinen Base wurde das salzsaure Salz in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst, die Lösung filtriert, mit Natronlauge übersättigt und die gefällte Base mit heissem Benzol wiederholt ausgeschüttelt. Die Benzollösung wurde filtriert, 12 Stunden über Ätzkali getrocknet, hierauf nochmals filtriert und bis zur Hälfte eingeengt. Die reine Base schied sich nach längerem Stehen als krystallinischer Körper von bronzeglänzender Farbe ab. Der Schmelzpunkt liegt ziemlich hoch.

Beim Übergiessen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich dieselbe gelbbraun, beim Verdünnen mit Wasser erst grün, dann rotbraun, schliesslich violett.

Das salzsaure Salz löst sich in absolutem Alkohol mit violetter, in Chloroform mit blauer Farbe auf.

Die reine Base löst sich in absolutem Alkohol mit schmutzig rotvioletter Farbe.

Die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des salzsauren Salzes wurde unter guter Kühlung mit einer Natriumnitritlösung versetzt. Die blauviolette Farbe geht in schön rot über, und es entsteht ein flockiger Niederschlag von rotbrauner Farbe.

Verbrennung des salzsauren Anilidoisorosindulins.

0.195 gr angewandte Substanz lieferten

0.4741 gr CO_2 = 0.12928707 gr C, entsprechend 66.30 % C.

0.0960 gr H_2O = 0.01066656 gr H, entsprechend 5.47 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74.92 %	66.30 %
H = 4.68 %	5.47 %.

Da nach den gefundenen Werten, insbesondere der zu wenig gefundene Kohlenstoffprozentgehalt, der Körper mit Kupferoxyd entweder nicht vollständig verbrannt sein konnte oder, dass statt ein Molekül Salzsäure zwei Moleküle Salzsäure sich mit der Base verbunden hatten, so wurde das salzsaure Salz nochmals verbrannt, jedoch statt mit Kupferoxyd mit Bleichromat im Bajonettrohr. Ausserdem wurde sowohl die Stickstoff- als auch die Chlorbestimmung ausgeführt. Die nachstehend gefundenen Werte bestätigten vollkommen obige Annahme.

Verbrennung des salzsauren Salzes:
Mit Bleichromat im Bajonettrohr.

0.1734 gr angewandte Substanz lieferten

0.4402 gr CO_2 = 0.12005 gr C, entsprechend 69.23 % C.

0.0793 gr H_2O = 0.00881 gr H, entsprechend 5.08 % H.

Chlorbestimmung:

0.2309 gr angewandte Substanz lieferten
0.1322 gr AgCl = 0.0327 gr Chlor, entsprechend
14.17 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0.181 gr
Volumen	= 19.5 cbcm
Barometer	= 742 mm
Temperatur	= 19° C.

Hieraus berechnen sich: 0.0218751 gr N, entsprechend
12.08 % N.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_4(HCl)_2$:	Gefunden:
C = 69.28 %	69.23 %
H = 4.54 %	5.08 %
N = 11.55 %	12.08 %
Cl = 14.63 %	14.17 %.

Verbrennung des Anilidoisorosindulins:

0.2550 gr angewandte Substanz lieferten
0.7587 gr CO_2 = 0.20691 gr C, entsprechend
81.14 % C
0.1154 gr H_2O = 0.01282 gr H, entsprechend
5.03 % H.

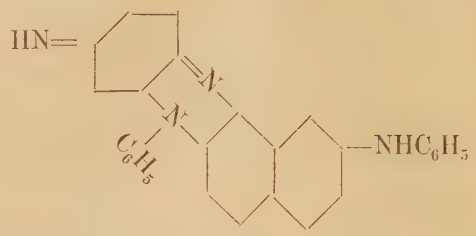
Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0.1993 gr
Volumen	= 24.5 cbcm
Barometer	= 728 mm
Temperatur	= 17° C.

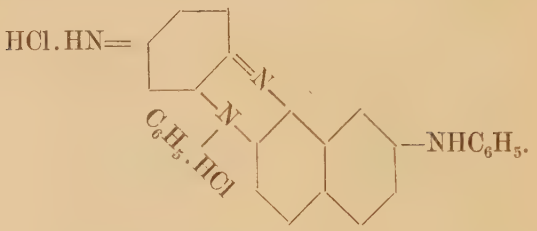
Hieraus berechnen sich: 0.0272146 gr N, entsprechend
13.66 % N.

Berechnet für $C_{28}H_{20}N_4$:	Gefunden:
C = 81.55 %	81.14 %
H = 4.86 %	5.03 %
N = 13.59 %	13.66 %.

Es entspricht daher die reine Base folgender Konstitution:



und das salzsaure Salz:



Anilidoisorosindulin-Platindoppelsalz.

$C_{28}H_{20}N_4(HCl)_2—PtCl_4$.

Zur Darstellung dieses Platindoppelsalzes wurde salzsaures Anilidoisorosindulin in heissem, verdünntem Alkohol gelöst und diese Lösung in eine konzentrierte, mit HCl angesäuerte Platinchloridlösung filtriert. Das Platindoppelsalz scheidet sich sofort in büschelförmigen Krystallen von dunkelblauer Farbe ab. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Da jedoch auf diese Weise der mit ausgefallene Farbstoff — Platinchlorid war nicht im Überschuss angewandt worden — sich nicht vollständig entfernen liess, so wurde dieses Doppelsalz im Extraktionsapparat mit absolutem Alkohol behandelt. Dasselbe ist

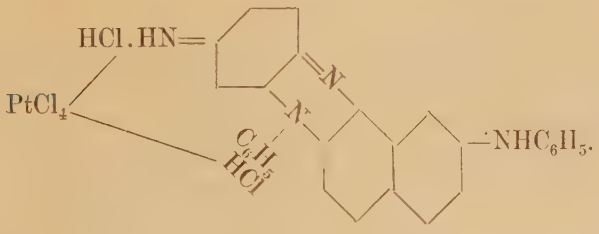
jedoch in Alkohol etwas löslich, es ist deshalb bei der Darstellung dieser Platindoppelsalze vorzuziehen, das Platinchlorid im Überschuss anzuwenden.

Platinbestimmung:

0.2248 angewandte Substanz lieferten
0.0530 metallisches Platin, entsprechend
23.58% Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23.66%	23.58%.

Es ist deshalb auch durch die Platinbestimmung bewiesen, dass das salzsaure Anilidoisorosindulin zwei Moleküle Salzsäure addiert, da bei der Doppelsalzbildung nur ein Molekül Farbstoff in Reaktion getreten ist. Folgende Konstitution hat daher dieses Platindoppelsalz:

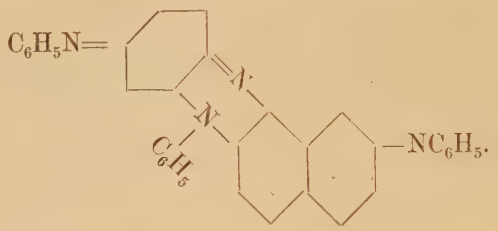


Einwirkung von p-Nitrosodiphenylamin auf Diphenylnaphtylendiamin (2:7).

Fünf Gramm Diphenylnaphtylendiamin (2:7) wurden in 150 Gramm heissem, absolutem Alkohol und 4,79 Gramm p-Nitrosodiphenylamin in 50 Gramm erwärmtem, absolutem Alkohol gelöst. Da sich das Nitrosodiphenylamin in der Hitze leicht zersetzt, so darf das Auflösen nur in erwärmtem Alkohol erfolgen. Beide Lösungen wurden, nachdem sie filtriert und erkaltet waren, zusammengebracht und es wurde dieser Mischung 2 Gramm 40% wässerige Salzsäure zugefügt. Die anfangs schmutzig grüne Farbe veränderte sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald

in tiefes Violett. Das Kondensationsprodukt schied sich sofort als salzsaure Verbindung in schön ausgebildeten kleinen Krystallen von bronzeglänzender Farbe ab. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle wurden mit absolutem Alkohol wiederholt nachgewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Dieser Körper, der als Anilidophenylisorosindulin zu bezeichnen ist, besitzt folgende Konstitution:



Beim Übergiessen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht erst schmutzig violett-rote Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Violett, dann Blau übergeht.

In Chloroform ist diese Base mit schön blauer Farbe löslich.

Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des salzsauren Salzes wurde unter guter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt. Die tief blaue Farbe geht in schmutzig Violett über unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlages.

Chlorbestimmung:

0.3010 gr angewandte Substanz lieferten
0.0827 gr AgCl = 0.0204588 gr Chlor, entsprechend
6.79% Cl.

Verbrennung:

0.2517 gr angewandte Substanz lieferten
0.7187 gr CO_2 = 0.1960 C, entsprechend
77.87% C
0.1084 gr H_2O = 0.01204 gr H, entsprechend
4.78% H.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0.1733 gr
Volumen = 17 cbcm
Barometer = 728 mm
Temperatur = 16°

Hieraus berechnen sich: 0.018972 gr N, entsprechend 10.94% N.

Berechnet für $C_{34}H_{23}N_4.HCl$:	Gefunden:
C = 77.94%	77.87%
H = 4.59%	4.78%
N = 10.69%	10.94%
Cl = 6.78%	6.79%.

Anilidophenylisorosindulin-Platindoppelsalz.

$$\left.\begin{matrix} C_{34}H_{23}N_4.HCl \\ C_{34}H_{23}N_4.HCl \end{matrix}\right\rangle PtCl_4.$$

Das in heissem verdünntem Alkohol gelöste salzsaure Salz von Anilidophenylisorosindulin wurde in eine alkoholische Lösung von Platinchlorid, die mit HCl angesäuert war, filtriert. Das Platinchlorid wurde im Überschuss angewandt. Das Platindoppelsalz scheidet sich sofort in büschelförmigen Krystallen ab, die eine bronzeglänzende Farbe besitzen. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, anfangs mit heissem Wasser, dann mit heissem Alkohol ausgewaschen. In Alkohol ist dieses Platindoppelsalz mit schön blauer Farbe löslich.

Platinbestimmung:

0.1538 gr angewandte Substanz lieferten 0.0219 gr Pt, entsprechend 14.23% Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 14.05%	14.23%.

Sowohl diese Platinbestimmung als auch die vorher ausgeführte Chlorbestimmung ergeben, dass dieses Indulin zur Salzbildung nur ein Molekül Säure addiert.

Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Dipbenylnaphtylendiamin (2:7).

Behufs Darstellung dieses sich hierbei bildenden Indulins wurden 5 Gramm Diphenylnaphtylendiamin in 150 Gramm heissem, absolutem Alkohol und 3.6 Gramm p-Nitrosodimethylanilin in 50 Gramm heissem, absolutem Alkohol gelöst. Beide Lösungen wurden, nachdem sie filtriert und erkaltet waren, zusammengegossen und es wurde dieser Mischung 2 Gramm 40% wässerige Salzsäure zugefügt. Die anfangs grüne Farbe schlägt bald, besonders beim Erwärmen auf dem Wasserbade, in tiefes Blau um. Hierbei scheidet sich das salzsaure Salz in kleinen wohlausgebildeten Krystallen von bronzeglänzender Farbe ab. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert. Bei 100° getrocknet.

Dieses Indulin löst sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht und mit tief-blauer Farbe auf. Es ist ebenfalls in Äther, Benzol, Eisessig mit blauer Farbe löslich.

Beim Übergiessen dieses Indulins mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht erst eine schmutzig-grüne Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser schön hellgrün, dann rotstichig violett und schliesslich blau wird.

Durch Ammoniak wird dieses Indulin aus seiner Lösung nicht gefällt, noch wird dabei die Farbe verändert.

Durch Natronlauge wird es jedoch gefällt, und es ist somit eine Ammoniumbase.

Mit Platinchlorid bildet dieses Indulin ein Doppelsalz, das gut krystallisiert und in Lösung eine tief blaue Farbe besitzt.

Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung dieses Indulins wurde unter guter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt. Die anfangs blaue Farbe geht rasch in Rotbraun über, und es scheidet sich bald ein rotbrauner flockiger Niederschlag ab.

Derselbe löst sich weder in Benzol noch in Äther.

Chlorbestimmung.

0.2233 gr angewandte Substanz lieferten
0.1235 gr AgCl = 0.03055 gr Clor, entsprechend
13.68 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0.2511 gr
Volumen = 25 cbcm
Barometer = 738 mm
Temperatur = 15° C.

Hieraus berechnen sich: 0.02842 gr N, entsprechend
11.31 % N.

Verbrennung:

0.1672 gr angewandte Substanz lieferten
0.4221 gr CO_2 = 0.11512 C, entsprechend
70.05 % C,
0.0713 gr H_2O = 0.00781 gr H, entsprechend
4.67 % H.

Berechnet für $C_{30}H_{25}N_4Cl_2$:		Gefunden:
C	= 70.31 %	70.05 %
H	= 4.88 „	4.67 „
N	= 10,95 „	11.31 „
Cl	= 13.86 „	13.68 „.

Zur Darstellung der reinen Base wurde das salzsaure Salz in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und vorsichtig verdünnte Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugefügt. Es scheidet sich die reine Base von tief blauer Farbe aus. Die Base wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange ausge-

waschen, bis dasselbe keine Chlorreaktion mehr zeigte. Hierauf wurde dieselbe getrocknet und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildete so kleine Krystalle von bronzeglänzender Farbe und ist in Äther und Benzol sehr schwer löslich.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0.2581 gr
Volumen	= 28 cbcm
Barometer	= 729 mm
Temperatur	= 14° C.

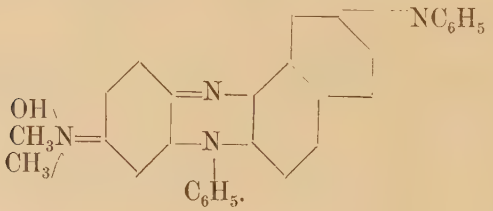
Hieraus berechnen sich: 0.0315812 gr N, entsprechend 12.22 % N.

Verbrennung:

0.2862 gr angewandte Substanz lieferten
0.8273 gr CO_2 = 0.22563 gr C, entsprechend 78.84 % C,
0.1449 gr H_2O = 0.0161 gr H, entsprechend 5.63 % H.

	Berechnet für $C_{30}H_{21}N_4O$:	Gefunden:
C	= 78.77 %	78.84 %
H	= 5.47 „	5.63 „
N	= 12.25 „	12.22 „
O	= 3.51 „ (Differenz)	3.31 „ (Differenz).

Es ist deshalb dieser Körper, der zur Salzbildung ebenfalls 2 Moleküle einwertige Säure addiert, am besten als Anilidodimethylammoniumisorosindulin zu bezeichnen und besitzt folgende Konstitution:



Spaltung von B 7 - Anilidoindulin.

Je ein Gramm des salzsauren B 7 - Anilidoindulins wurden mit je 10 Gramm 50 % Essigsäure 8 Stunden lang unter Druck auf 200° erhitzt. Es zeigte sich nach dieser Zeit keine Farbenveränderung in den Einschlussröhren.

Es wurden deshalb nochmals je ein Gramm des Salzes mit je 5 gr Eisessig und 10 gr konzentrierter wässeriger Salzsäure unter Druck 8 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die ursprünglich violette Farbe war in dunkelgrün übergegangen, ausserdem zeigte sich an den Wandungen eine Abscheidung.

Der Röhreninhalt wurde hierauf wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Die Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Es schied sich ein Körper von brauner Farbe, jedoch in sehr geringer Menge, ab.

Derselbe ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, Benzol und fluoresziert in diesen Lösungen schwach gelbgrün. In Alkali löst er sich mit rosaer, in Chloroform mit roter Farbe.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, entsteht eine rotbraune Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser erst in Braun, dann Gelbbraun, schliesslich in Violett übergeht.

Leider war die erhaltene Menge des in Alkali löslichen Spaltungsproduktes zu gering, um weitere Versuche damit zu machen.

Der in Alkali unlösliche Teil war weder in Alkohol, Äther, Benzol, noch in Säuren löslich. Die Spaltung war offenbar durch zu hohe Temperatur zu weit gegangen.

Spaltung von Anilidophenylisorosindulin.

Je ein Gramm des salzsauren Salzes wurden mit je 10 Gramm 50% Essigsäure auf 200° unter Druck 8 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit war noch keine Veränderung eingetreten. Hierauf wurde nochmals je 1 gr des salzsauren Salzes mit 5 gr Eisessig und 10 gr konzentrierter wässeriger Salzsäure auf 180° 8 Stunden unter Druck erhitzt.

Die anfangs blaue Farbe der Mischung war jetzt in Hellbraun übergegangen. Ausserdem hatte sich an der Wandung Substanz abgeschieden, die jedenfalls durch Verkohlung erzeugt. Es wurden deshalb weitere 8 gr des Salzes auf gleiche Weise, jedoch mit Änderung der Temperatur auf 150°, behandelt. Die Ausbeute der Spaltungsprodukte war jedoch hierbei noch geringer.

Deshalb ist es wohl ratsam die Temperatur 180° beizubehalten, jedoch muss der Säurezusatz vergrössert und die Dauer des Erhitzens etwas verringert werden.

Zur Trennung der Spaltungsprodukte wurde der Röhreninhalt wiederholt mit verdünnter heisser Natronlauge behandelt. Die blaugefärbte Lösung wurde filtriert — der Rückstand wie unten weiter behandelt —, erkalten gelassen und mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Die blaue Farbe geht bei Eintreten der sauren Reaktion in Rotbraun über.

Hierbei scheidet sich das Spaltungsprodukt krystallinisch von dunkelbrauner Farbe aus. Dasselbe wird auf einem Filter gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis kein Chlor mehr nachzuweisen ist.

Das Spaltungsprodukt wurde aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert und als kleine Krystalle von bronzeglänzender Farbe gewonnen.

In Alkohol löst es sich mit schön roter Farbe und fluoresziert in dieser Lösung stark grün.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich violett, beim Verdünnen mit Wasser erst rotbraun, dann rot und schliesslich gelbrot.

In Natronlauge ist es mit tief blauer, in Ammoniak mit violetter Farbe löslich.

Das nach dem Fällen mit Essigsäure erhaltene Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit einer filtrierten Chlorkalklösung versetzt, wobei intensiv blauviolette Färbung eintrat, ein Beweis, dass Anilin abgespalten war.

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0.3061 gr
Volumen	= 22.5 cbcm
Barometer	= 740 mm
Temperatur	= 10° C.

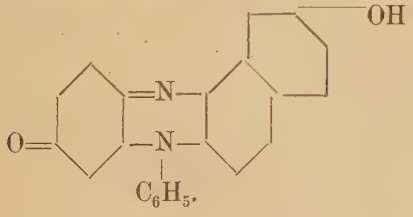
Hieraus berechnen sich: 0.02622825 gr N, entsprechend 8.57 % N.

Verbrennung:

0.2650 gr angewandte Substanz lieferten
0.7565 gr CO_2 = 0.20632 gr C, entsprechend 77.86 % C,
0.1064 gr H_2O = 0.01182 gr H, entsprechend 4.45 % H.

Berechnet für $C_{22}H_{14}O_2N_2$:		Gefunden:
C =	78.11 %	77.86 %
H =	4.13 „	4.45 „
N =	8.29 „	8.57 „
O =	9.47 „ (Differenz)	9.12 „ (Differenz).

Die Konstitution dieses Spaltungsproduktes ist folgende:



Der in Alkali unlösliche Körper wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure behandelt, die Lösung filtriert und mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Es schied sich ein krystallinischer Körper von tief blauer Farbe aus. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe keine Chlorreaktion mehr gab.

Dieses Spaltungsprodukt ist in den verschiedensten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

In Alkohol löst es sich mit violetter Farbe ohne Fluorescenz, in Eisessig mit gelbgrüner, in Äther mit rosavioletter und in Benzol mit violetter Farbe.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen färbt es sich schmutzig rotviolett, beim Verdünnen mit Wasser gelbgrün.

Das in verdünnter Salzsäure sich nicht lösende Spaltungsprodukt löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Da das in verdünnter Salzsäure sich lösende Spaltungsprodukt nicht umzukrystallisieren war, so wurde von einer Analyse desselben abgesehen.

Die Resultate dieser Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Bei der Einwirkung des p-Nitrosoanilin auf Diphenylmetaphenylendiamin entsteht nur in geringer Menge B 7-Anilidoindulin, da das gebildete Phenylendiamin nochmals in Reaktion tritt.
2. Bei der Einwirkung des p-Nitrosoanilin auf Diphenylnaphtylendiamin (2:7) entsteht fast ausschliesslich nur Anilidoisorosindulin.

3. Die Kondensation des p-Nitrosodiphenylamin mit Diphenylnaphtylendiamin erfolgt ebenso leicht unter Bildung des Anilidophenylisorosindulins.
4. Die Kondensation des p-Nitrosodimethylanilin mit Diphenylnaphtylendiamin führt zu einer Ammoniumbase, dem Anilidodimethylammoniumisorosindulin.
5. Die Induline bilden mit Platinchlorid leicht Doppelsalze.
6. Die Spaltung des B 7-Anilidoindulins erfolgt nicht sehr glatt.
7. Die Spaltung des Anilidophenylisorosindulins giebt gute Resultate.

Die vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Otto Fischer im Erlanger Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Otto Fischer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse und die freundliche Unterstützung, welche derselbe jederzeit meinen Arbeiten zugewendet hat.

Reinhold Wolf.